

Use of block copolymers bearing phosphate and/or phosphonate functions adhesion promoters or as protecting agents against the corrosion of a metallic surface

Publication number: FR2837208

Publication date: 2003-09-19

Inventor: DESTARAC MATHIAS; BONNET GONNET CECILE;
CADIX ARNAUD

Applicant: RHONE-POULENC CHIMIE (FR)

Classification:

- International: C08F2/38; C08F293/00; C09D5/08; C09D5/34;
C09D7/12; C09D153/00; C08F2/38; C08F293/00;
C09D5/08; C09D5/34; C09D7/12; C09D153/00; (IPC1-
7): C09D7/12; B05D7/14; C08F2/38; C08F130/02;
C08F293/00; C09D5/08; C09D5/20; C09D153/00;
C09D183/04; C09J7/00; C09J11/08

- european: C08F293/00B; C09D5/08B4; C09D5/34; C09D7/12M;
C09D153/00

Application number: FR20020003110 20020313

Priority number(s): FR20020003110 20020313

Also published as:



WO03076531 (A1)
EP1483344 (A1)
US2005119386 (A)
EP1483344 (A0)
AU2003227833 (A)

Report a data error he

Abstract not available for FR2837208

Abstract of corresponding document: **US2005119386**

The invention relates to the use of a block copolymer having at least one block that comprises phosphat and/or phosphonate functions, as an additive for film-forming compositions, such as paint, latex or masti which is optionally siliconised in order to ensure or promote the adhesion of the aforementioned compositions on a metallic surface or to protect said metallic surface against corrosion. The invention al relates to film-forming compositions comprising the abovementioned block copolymers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 837 208

②① N° d'enregistrement national : **02 03110**

⑤① Int Cl⁷ : C 09 D 7/12, C 09 D 5/08, 5/20, 183/04, 153/00,
C 08 F 293/00, 2/38, 130/02, C 09 J 11/08, 7/00, B 05 D 7/14

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.03.02.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.09.03 Bulletin 03/38.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE Société par actions
simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : DESTARAC MATHIAS, BONNET
GONNET CECILE et CADIX ARNAUD.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ UTILISATION DE COPOLYMERES A BLOCS PORTANT DES FONCTIONS PHOSPHATES ET/OU
PHOSPHONATES COMME PROMOTEURS D'ADHESION OU COMME AGENTS DE PROTECTION CONTRE LA
CORROSION D'UNE SURFACE METALLIQUE.

⑤⑦ La présente invention concerne l'utilisation d'un copo-
lymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonc-
tions phosphates et/ ou phosphonates, à titre d'additif pour
des compositions filmogènes, notamment de type peinture,
latex, ou mastic éventuellement siliconé pour assurer ou
promouvoir l'adhésion de ces compositions sur une surface
métallique ou pour protéger ladite surface métallique contre
la corrosion.

L'invention concerne également les compositions filmo-
gènes comprenant ces copolymères à blocs.

FR 2 837 208 - A1



Utilisation de copolymères à blocs portant des fonctions phosphates et/ou phosphonates comme promoteurs d'adhésion ou comme agents de protection contre la corrosion d'une surface métallique

- 5 La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, à titre d'additif pour des compositions filmogènes, notamment de type peinture, latex, ou mastic éventuellement siliconé pour assurer ou promouvoir l'adhésion de ces compositions sur une surface métallique, ou pour protéger ladite surface
- 10 métallique contre la corrosion.

L'invention concerne également les compositions filmogènes comprenant ces copolymères à blocs.

- 15 Par surface métallique au sens de l'invention, on entend les surfaces de matériaux à base de métaux ou de semi-métaux.

Par métaux, on entend dans la présente invention, toute substance qui se distingue des substances non métalliques par une forte conductivité pour l'électricité et la chaleur, cette conductivité décroissant avec une élévation de

20 température, et par leur forte réflectivité vis à vis de la lumière qui leur donne un éclat métallique caractéristique.

On peut citer à titre d'exemple de métaux ou de semi-métaux les éléments de la classification périodique des éléments listé dans le tableau de la page 227 du document intitulé « Encyclopaedia Britannica », volume 15, 1966 incorporé

25 par référence.

On peut citer notamment les éléments de la classification périodique des éléments choisis dans le groupe des alcalins ou alcalino-terreux, des métaux de transition, de l'Aluminium, du Gallium, de l'Indium, du Talium, du Silicium, du Germanium, de l'Etain, du Plomb, de l'Arsenic, de l'Antimoine, du Bismuth,

30 du Tellure, du Polonium ou de l'Astate, ainsi que leurs oxydes ou leurs alliages.

On peut citer à titre de liste préférée de matériaux métalliques l'aluminium, le duralumin, le zinc, l'étain, le cuivre, les alliages du cuivre tels que le bronze ou le laiton, le fer, l'acier éventuellement inoxydable ou galvanisé, l'argent, ou le
5 vermeil.

Lorsqu'on applique directement sur la surface d'un de ces matériaux métalliques une composition filmogène de type peinture ou mastic siliconé ou non, on observe d'une manière générale, un mauvais ancrage de la composition filmogène sur la surface métallique, ce qui conduit à l'obtention
10 d'un revêtement de qualité médiocre.

Par ailleurs on peut également observer, dans le cas de matériaux contenant du fer tel que l'acier, une corrosion éclair provoquée par l'application directe sur la surface métallique d'une composition filmogène de type peinture ou
15 mastic siliconé ou non, en particulier lorsqu'il s'agit d'une composition aqueuse, qui altère considérablement la qualité et la durabilité de ces revêtements.

En outre, dans le cas de matériaux en aluminium, se présente un problème
20 supplémentaire, qui est la très faible mouillabilité de la surface aluminium qui rend impossible l'application directe d'une composition filmogène de type peinture ou mastic siliconé ou non sur la surface d'un matériau en aluminium, ou bien conduit, dans le meilleur des cas, à l'obtention d'un revêtement de qualité médiocre.

25

De plus, les propriétés d'adhésion des revêtements ainsi obtenus se dégradent en présence d'humidité ou de contact avec l'eau de ces surfaces, notamment en raison de phénomènes de diffusion de l'eau à l'interface.

Le besoin existait d'améliorer les propriétés d'adhésion sur les surfaces
30 métalliques.

Or, la Demanderesse a découvert que certains copolymères à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates peuvent être utilisés à titre d'additifs au sein d'une composition filmogène pour assurer ou promouvoir l'adhésion de ces compositions sur des surfaces

5 métalliques.

Les modifications de propriétés d'adhésion des compositions filmogènes induites par la présence de ces copolymères à blocs permettent de palier aux problèmes rencontrés jusque là, et il est possible d'obtenir une amélioration de l'efficacité de l'application d'une composition filmogène de type peinture ou

10 mastic, mais également une amélioration de l'adhésion sur le support de cette composition filmogène effective et durable, même en présence d'eau.

Cette amélioration de l'adhésion du revêtement se traduit par un effet décoratif, protecteur ou fonctionnel prolongé, avantageusement pendant toute la durée de vie du produit, sans que l'effet induit par le revêtement réalisé ne

15 soit susceptible d'être remis en cause par un lavage avec une solution aqueuse (S) de pH compris entre 1 et 12, comprenant éventuellement du chlorure de sodium, à raison d'une concentration maximale de 10M, un pelage ou une désagrégation dudit revêtement, notamment sous l'effet de contraintes mécaniques.

De façon plus générale, la présence de ces copolymères à blocs de l'invention au sein des compositions filmogènes procure à ces compositions une affinité telle vis à vis de la surface métallique que la solidarisation de ce dépôt sur la surface traitée reste assurée pour des humidités relatives allant de 0 à 100%. Avantageusement, cette solidarisation reste assurée en présence d'eau, voire

20 en immersion dans l'eau.

25

De par la modification des propriétés de surface qu'ils induisent, et compte tenu de leur tenue à l'eau, les revêtements à base des compositions filmogènes comprenant les copolymères à blocs réalisés selon l'invention peuvent être mis en œuvre dans de nombreux domaines d'application.

30

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des fonctions phosphates et/ou phosphonates, ledit copolymère étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, à titre d'additif au sein d'une composition filmogène, pour assurer
5 ou promouvoir l'adhésion de ladite composition sur une surface métallique.

La présente invention a également pour objet une composition filmogène comprenant ledit copolymère à blocs.

10 L'application de cette composition filmogène selon l'invention sur la surface métallique peut être effectuée en appliquant, sur la surface métallique cette composition, ou bien en immergeant la surface à traiter dans la composition, puis en éliminant ensuite au moins partiellement, et de préférence pour l'essentiel, le solvant initialement contenu dans cette composition, par exemple
15 par séchage.

Par élimination partielle, on entend une élimination d'au moins 70% en masse du solvant initialement présent, de préférence d'au moins 80% en masse, et encore plus avantageusement d'au moins 90% en masse.

Une élimination du solvant « pour l'essentiel » correspond quant à elle à une
20 élimination d'au moins 95% en masse du solvant initialement présent, de préférence d'au moins 97% en masse, et encore plus avantageusement d'au moins 99% en masse.

La concentration en copolymère à blocs dans la composition filmogène est
25 comprise, dans le cas le plus général, entre 0,001 et 20% en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de ladite composition.

De façon à obtenir un mouillage optimal du support et à éviter l'apparition d'hétérogénéités au sein du dépôt réalisé, on préfère utiliser une concentration de copolymère à bloc comprise entre 0,005 et 10% et de manière encore plus

préférentielle comprise entre 0,01 et 5% en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de ladite composition.

De telles teneurs confèrent à la composition aqueuse une viscosité adaptée à une application sur la surface métallique. De plus, ces teneurs mènent à l'obtention d'un film continu (sans apparition de zones de démouillage) lorsqu'on les applique à l'aide d'un tire film sur des surfaces planes, ou, de façon plus générale, lorsqu'on immerge la surface à traiter dans ladite solution.

En outre, ces concentrations sont particulièrement bien adaptées pour réaliser, par un simple séchage, une élimination partielle ou totale d'un solvant aqueux.

- 10 Le séchage est effectué par exemple à une température comprise entre 15°C et 50°C (de préférence entre 19 et 25°C), et dans des conditions d'humidité comprises entre 10% et 70%, et de préférence entre 50% et 60%.

Dans le cas où le dépôt de la composition filmogène sur la surface métallique est réalisé à l'aide d'un tire-film, le film obtenu possède une épaisseur comprise entre 50 microns et 1mm, et de façon avantageuse entre 70 et 500 microns. Ainsi, l'épaisseur du film déposé peut de façon encore plus avantageuse être de l'ordre de 100 microns.

Après le séchage on obtient un dépôt de la composition filmogène d'épaisseur comprise entre 25 microns et 0,5mm, avantageusement entre 30 et 100 microns, et de préférence de l'ordre de 50 microns.

Par « composition filmogène », au sens de l'invention, on entend toute composition sous la forme d'une dispersion ou d'une solution, généralement sous la forme d'une dispersion où la phase dispersée présente avantageusement une taille comprise entre 10Å à 100µm, et comprenant :

- 25 - à titre de phase continue ou de solvant, un solvant organique ou de l'eau, éventuellement en association avec d'autres composés hydrosolubles tels que des alcools, et notamment l'éthanol ; et
- des composés de type polymères ou précurseur de polymères, de résine acrylique ou de silicones, qui sont susceptibles de conduire à la formation d'un film polymère, d'un film acrylique ou d'un film silicone suite à
- 30

l'application de la composition sur une surface et à l'évaporation au moins partielle du solvant, c'est à dire du solvant organique ou de l'eau, et éventuellement des autres composés hydrosolubles tels que de l'éthanol.

5 Ainsi, de façon non limitative, les compositions filmogènes de l'invention peuvent par exemple être des compositions comprenant une dispersion aqueuse ou hydro-alcoolique de polymères carbonés sous la forme d'un latex ou d'une formulation, de type adhésif, mastic ou peinture par exemple, comprenant un tel latex, ou de précurseurs de silicones et notamment une composition de mastic du type de celles décrites dans le documents EP 665
10 862, WO 98/13410 ou WO 99/65973.

Les compositions filmogènes de l'invention peuvent également être des compositions comprenant une dispersion de polymères carbonés sous la forme d'un latex ou d'une formulation, de type adhésif, mastic ou peinture dans un solvant organique.

15 Lors de l'application des copolymères à blocs de l'invention sur une surface métallique, le ou les blocs d'ancrage fonctionnalisés par les fonctions phosphates et/ou phosphonates créent des liaisons chimiques avec les atomes de la surface métallique. Ces réactions chimiques ont lieu sur les sites susceptibles d'être corrodés et induisent de ce fait une protection de la surface
20 métallique.

Les blocs distincts du bloc d'ancrage du copolymère à bloc permettent d'ajuster l'état de la surface métallique à l'application souhaitée, en particulier d'augmenter les interactions entre la composition (F) et la surface, donc l'énergie d'adhésion.

25 Ces blocs peuvent comprendre en outre une ou plusieurs fonctions chimiques susceptibles de créer des liens chimiques durables avec le polymère contenu dans la composition filmogène (F).

On peut citer à titre d'exemple de fonctions chimiques les fonctions hydroxy, epoxy, carboxy, amino ou isocyanates, qui sont susceptibles d'agir dans une
30 étape de réticulation.

Les copolymères à blocs de la présente invention présentent au moins un bloc comprenant des fonctions phosphates et/ou phosphonates.

5 Ce bloc, appelé bloc d'ancrage, peut être un homopolymère à base de monomère comprenant des fonctions phosphates ou phosphonates.

10 Le bloc d'ancrage peut également être un polymère statistique à base d'un monomère comprenant l'une ou l'autre de ces fonctions phosphates ou phosphonates ou leurs mélanges dans une quantité comprise entre 0,1 et 100% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc d'ancrage. De préférence cette quantité desdits monomères est comprise entre 0,5% et 50% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc d'ancrage. De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 2% et 20% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc d'ancrage.

15 Le monomère comprenant des phosphonates peut être choisi par exemple parmi :

- les dérivés N-methacrylamidomethylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propylique (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester éthylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857-14-4),
20 l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidomethylphosphonic diacid (RN 109421-20-7),
- les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5), le
25 N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2),
- les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-
30 acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que

- leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4),
- les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1),
 - le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0),
 - les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid
 - l'acide vinyl phosphonique, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, l'acide vinylidene phosphonique, sous forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle).

Les monomères à fonction mono ou diacide phosphonique peuvent être utilisés sous forme neutralisée, partiellement ou totalement, éventuellement par une amine, par exemple la dicyclohexylamine.

Le monomère peut également être choisi parmi les analogues phosphates des monomères phosphonatés décrits ci-dessus. Ces monomères comportent

alors un enchaînement –C-O-P- comparativement à l'enchaînement –C-P- des phosphonates.

On peut citer à titre de monomères phosphatés particuliers :

- le 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate,
- 5 - le 2-(acryloyloxy)ethyl phosphate,
- le 2-(methacryloyloxy)propyl phosphate,
- le 2-(acryloyloxy)propyl phosphate, et
- les acrylates ou méthacrylates de polyéthylène glycol omega phosphatés,
ou les acrylates ou méthacrylates de polypropylène glycol omega
10 phosphatés.

Parmi les monomères phosphonatés ou phosphatés qui entrent dans le cadre de la présente invention, on préfère utilisés les monomères suivants :

- l'acide vinyl phosphonique,
- le 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphonic acid,
- 15 - le 2-(acryloyloxy)ethyl phosphonic acid,
- le 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate, et
- le 2-(acryloyloxy)ethyl phosphate.

La proportion en masse du bloc d'ancrage par rapport au poids total du copolymère à bloc de la présente invention varie entre 90 :10 et 10 : 90.

- 20 Les autres monomères du bloc d'ancrage qui entrent en jeu dans le cadre de la présente invention peuvent être des monomères ayant un caractère hydrophile (h) ou hydrophobe (H).

Parmi les monomères ayant un caractère hydrophile (h) on peut citer :

- les acides mono- et di-carboxyliques insaturés éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, ou l'acide fumarique,
- 5 - les mono-alkylesters des acides di-carboxyliques insaturés éthyléniques ci-dessus, de préférence avec des alcools en C₁-C₄, ainsi que leurs dérivés N-substitués, tels que par exemple l'acrylate ou le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle,
- les amides des acides carboxyliques insaturés, comme l'acrylamide, le méthacrylamide, ou
- 10 - les monomères éthyléniques comprenant un groupe uréido tels que l'éthylène urée ethyl méthacrylamide, ou l'éthylène urée ethyl méthacrylate, ou
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique ou un de ses sels alcalins ou d'ammonium, comme par exemple l'acide
- 15 vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido-méthylpropanesulfonique, ou le 2-sulfoéthylène-méthacrylate, ou
- les monomères cationiques choisis parmi les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ; les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe
- 20 hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ; les sels d'ammonium de diallyldialkyl ; ces monomères étant pris seuls ou en mélanges, ainsi que sous forme de sels, les sels étant de préférence choisis de telle sorte que le contre-ion soit un halogénure comme par exemple un chlorure, ou un sulfate, un hydrosulfate, un alkylsulfate (par exemple
- 25 comprenant 1 à 6 atomes de carbone), un phosphate, un citrate, un formate, un acétate, tels que le diméthyl amino éthyl (méth)acrylate, diméthyl amino propyl (méth)acrylate le ditertiobutyl aminoéthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino méthyl (méth)acrylamide, le diméthyl amino propyl (méth)acrylamide ;
- 30 l'éthylène imine, la vinylamine, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ; le chlorure de triméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le méthyl sulfate de triméthylammonium éthyl acrylate, le chlorure de benzyl diméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le chlorure de 4-benzoylbenzyl diméthyl ammonium

éthyl acrylate, le chlorure de triméthyl ammonium éthyl (méth)acrylamido, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyle ; le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyl seuls ou en mélanges, ou leurs sels correspondants, ou

- 5 - l'alcoolpolyvinylique résultant de l'hydrolyse d'un polyacétate de vinyle par exemple, ou
- les amides cycliques de la vinylamine, tel que le n-vinylpyrrolidone, ou
- un monomère hydrophile provenant d'une modification chimique d'un bloc hydrophobe par exemple par hydrolyse d'un polyacrylate d'alkyle en polyacide acrylique.

- 10 De préférence, les unités monomères hydrophiles (h) sont choisies parmi l'acide acrylique (AA), l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique (AMPS), le sulfonate de styrène (SS), la N-vinylpyrrolidone, des monomères comprenant des groupement uréido, ou leurs mélanges.

- De manière encore plus préférentielle on utilise des unités d'acide acrylique (AA) ou des monomères éthyléniques comprenant des groupements uréido.
- 15

Parmi les monomères ayant un caractère hydrophobe (H) on peut citer :

- les monomères dérivés styréniques tels que le styrène, l'alphaméthylstyrène, le paraméthylstyrène ou le paratertiobutylstyrène, ou
- 20 - les esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcools en C1-C12, de préférence en C1-C8, éventuellement fluorés, tels que, par exemple, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle,
- 25 - les nitriles vinyliques contenant de 3 à 12 atomes de carbone, et notamment l'acrylonitrile ou le méthacrylonitrile,
- les esters vinyliques d'acides carboxyliques, comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, ou le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle, par exemple le chlorure de vinyle, et

- les monomères diéniques, par exemple le butadiène ou l'isoprène.

De préférence, les unités monomères hydrophobes (H) du copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention sont des esters d'acide acryliques avec des alcools linéaires ou ramifiés en C1-C8, et en particulier en C1-C4, comme, par exemple, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle ou l'acrylate de 2-éthylhexyle, ou bien des dérivés styréniques tels que le styrène.

Les autres blocs du copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention peuvent être des homopolymères d'un monomère choisi parmi la liste de monomères (h) ou (H).

Les autres blocs du copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention peuvent être également des polymères statistiques d'au moins deux monomères choisis parmi la liste de monomères (h) ou (H).

Les copolymères à blocs de l'invention peuvent aussi être des copolymères triblocs.

A titre de copolymères à blocs particulièrement avantageux dans le cadre de l'invention, on peut notamment citer les copolymères diblocs dans lequel le premier bloc est un copolymère statistique à base d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphorique contenant au moins 5%, de préférence 10%, et de manière encore plus préférentielle 20% en poids d'acide vinyl phosphorique par rapport au poids total du bloc, et le deuxième bloc est un bloc poly(acrylate de butyle), et en particulier les copolymères diblocs poly(acide acrylique-stat-acide vinylphosphonique)-poly(acrylate de butyle), dits PABu-P(AA-VPA).

Ces copolymères PABu-P(AA-VPA) sont caractérisés par un rapport massique (acide acrylique)/(acrylate de butyle) qui peut être compris entre 10 : 90 et 90 : 10, et de préférence ce rapport est compris entre 10 : 90 et 50 : 50.

D'autres copolymères à blocs particulièrement avantageux dans le cadre de l'invention sont par exemple les copolymères à blocs comprenant un bloc de copolymère statistique à base d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique contenant au moins 5%, de préférence 10%, et de manière encore plus

préférentielle 20% en poids d'acide vinyl phosphonique par rapport au poids total du bloc, et un second bloc d'acrylamide. Ces copolymères sont caractérisés par un rapport massique (bloc acide acrylique-stat-acide vinylphosphonique)/(bloc acrylamide) qui peut être compris entre 10 : 90 et 90 : 10, et de préférence ce rapport est compris entre 10 : 90 et 50 : 50.

En général les copolymères à blocs amphiphiles utilisés dans l'invention présentent une masse moléculaire en nombre comprise entre 1 000 et 100 000. Le plus souvent, leur masse moléculaire en nombre est comprise entre 2 000 et 60 000.

Quelle que soit sa composition chimique exacte, le copolymère à blocs mis en œuvre dans la réalisation du dépôt de l'invention peut avantageusement être préparé selon un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, réalisée en présence d'un agent de contrôle.

Par « polymérisation radicalaire contrôlée », on entend un procédé de polymérisation radicalaire spécifique, également désigné par le terme de « polymérisation vivante », dans lequel on met en œuvre des agents de contrôle tels que les chaînes polymères en formation sont fonctionnalisées par des groupements terminaux susceptibles de pouvoir être réactivés sous forme de radicaux libres grâce à des réactions de terminaison et/ou de transfert réversibles.

A titre d'exemple de tels procédés de polymérisation, on peut notamment citer :

- les procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôles de type dithioesters de la demande WO 97/01478
- le procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,

- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiophosphoroesters de la demande PCT/FR 01/02374.
- 5 - le procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- 10 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tetraphénylthane, divulgué par D. Braun et al. Dans Macromol. Symp. 111,63 (1996), ou encore
- 15 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994).
- 20 De façon générale, on préfère que les copolymères à blocs mis en œuvre selon l'invention soient issus d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, à titre d'agent de contrôle, un ou plusieurs composés choisis parmi les dithioesters, les thioethers-thiones, les dithiocarbamates, et les xanthates. De façon particulièrement avantageuse,
- 25 les copolymères à blocs utilisés selon l'invention sont issus d'une polymérisation radicalaire contrôlée réalisée en présence d'agents de contrôle de type xanthates.

Selon un mode de mise en œuvre préféré, le copolymère à blocs utilisé peut être obtenu selon un des procédés des demandes WO 98/58974, WO

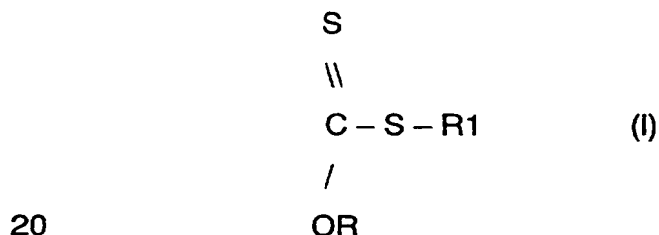
30 00/75207 ou WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates, ladite

polymérisation pouvant être mise en œuvre notamment en masse, en solvant, ou, de préférence en émulsion aqueuse, de façon à obtenir directement le copolymère sous forme d'une solution aqueuse ou hydro-alcoolique, ou aisément applicable à une teneur comprise entre 0,001 et 10% en masse. Une

5 solution du copolymère à une teneur comprise entre 0,001 et 10% en poids obtenue directement par un procédé de polymérisation dans le même solvant organique est également utilisable.

Ainsi, on peut mettre en œuvre un procédé comprenant les étapes suivantes :

- on réalise une polymérisation radicalaire contrôlée menant à l'obtention d'un
- 10 polymère fonctionnalisé utile à titre d'agent de contrôle dans une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée, ladite étape étant conduite en mettant en contact :
- des molécules monomères éthyléniquement insaturées,
- une source de radicaux libres, et
- 15 - au moins un agent de contrôle de formule (I) :



dans laquelle :

- R représente :
- H ou Cl ;
- 25 - un groupe alkyle, aryle, alcényle ou alcynyle ;
- un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
- un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
- un groupe alkylthio,
- un groupe alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle, carboxy, acyloxy, ou
- 30 carbamoyle ;
- un groupe cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diaryl-phosphinato ;

- une chaîne polymère,
 - un groupe $(R^2)O-$, $(R^2)(R'^2)N-$, dans lesquels les radicaux R^2 et R'^2 , identiques ou différents, représentent chacun :
 - un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle ou alcynyle ;
 - 5 - un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ; ou
 - un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
- et
- R1 représente :
- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle ou alcynyle,
 - 10 - un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
 - un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ; ou
 - une chaîne polymère,

(b) on réalise, suite à l'étape (a), une étape de polymérisation radicalaire contrôlée, ou plusieurs étapes successives de polymérisations radicalaires contrôlées, ladite ou lesdites étape(s) consistant chacune à effectuer une

15 polymérisation radicalaire contrôlée menant à l'obtention d'un copolymère à blocs fonctionnalisé utile à titre d'agent de contrôle dans une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée, ladite ou lesdites étapes étant conduite(s) en mettant en contact :

- 20 - des molécules monomères éthyléniquement insaturées différentes de celles mis en œuvre dans l'étape précédente,
- une source de radicaux libres, et
- le polymère fonctionnalisé issu de l'étape précédente.

Il est entendu que l'une des étapes de polymérisation (a) et (b) définies ci-

25 dessus conduit à la formation du bloc d'ancrage, c'est à dire du bloc comprenant les fonctions phosphates et/ou phosphonates, et qu'une autre des étapes de polymérisation des étapes (a) et (b) conduit à la formation d'un autre bloc. Il est en particulier à noter que les monomères éthyléniquement insaturés mis en œuvre dans les étapes (a) et (b) sont choisis parmi les

30 monomères adaptés pour obtenir un copolymère à blocs tel que défini précédemment.

De façon générale, les étapes de polymérisation (a) et (b) sont mises en œuvre dans un milieu solvant constitué d'eau et/ou d'un solvant organique tel que le tétrahydrofuranne ou un alcool aliphatique en C1-C8, linéaire, cyclique ou ramifié tel que le méthanol, l'éthanol, ou le cyclohexanol, ou encore un diol

5 tel que l'éthylèneglycol.

Un solvant alcoolique est plus particulièrement recommandé dans le cadre de la mise en œuvre de monomères hydrophiles du type de l'acide acrylique (AA), de l'acrylamide (AM), de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS), et du sulfonate de styrène (SS) et/ou dans le

10 cadre de la mise en œuvre de monomères hydrophobes tels que l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, ou l'acrylate de t-butyle.

De façon générale, les revêtements obtenus par l'application de la composition aqueuse filmogène de l'invention sur une surface métallique sont tels qu'ils

15 présentent une cohésion forte entre la surface et le revêtement réalisé.

En règle générale, l'affinité du revêtement pour la surface métallique est telle que la force pelage à 90° de ce dépôt à une vitesse de pelage de 20mm/mn, mesurable par exemple à l'aide d'un dynamomètre de type Adamel-Lhomagry DY-30, est généralement supérieure ou égal à 0,5 N/mm, avantageusement

20 supérieure à 1 N/mm, voire à 2 N/mm. Dans certains cas la force de pelage peut même être supérieure à 3 N/mm.

Cette forte affinité du revêtement pour le support se traduit naturellement par une très bonne stabilité du revêtement sur la surface.

En outre, l'adhésion du revêtement sur la surface n'est pas remise en cause

25 en présence d'eau.

Ainsi, même lorsque le matériau est maintenu pendant une durée de 72 heures dans des conditions d'humidité relatives de 100%, la force pelage à 90° du dépôt reste généralement supérieure à 0,5 N/mm, et il n'est pas rare qu'elle reste supérieure à 1 N/mm, voire à 2 N/mm à une vitesse de pelage de

30 20 mm/mn.

Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test de résistance à l'abrasion humide, selon la norme DYN 53778, consistant à frotter le revêtement obtenu avec une brosse de dureté et de poids normalisés sous un goutte à goutte d'eau additivée de

5 tensioactif qui entretient le mouillage de la surface, et à mesurer le nombre de cycle de brossage nécessaire pour retirer le revêtement sur toute son épaisseur de façon à découvrir le support.

Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test de quadrillage, selon la norme ISO 2409 de

10 novembre 1994 « Peintures et vernis - essai de quadrillage », consistant à évaluer la résistance d'un revêtement à être séparé de son support métallique lorsqu'on y pratique des incisions jusqu'au support à l'aide d'un cutter sous forme d'un quadrillage et qu'on tente d'arracher un ruban adhésif transparent normalisé sensible à la pression préalablement collé sur le revêtement.

Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test d'emboutissage, selon la norme ISO 1520 de juin

15 1995 « Peintures et vernis – essai d'emboutissage », consistant à évaluer la résistance d'une couche de peinture, vernis ou produit assimilé aux craquelures et/ou au décollement d'une surface métallique, lorsqu'elle est

20 soumise à une déformation graduelle par emboutissage dans des conditions normalisées.

Dans le cas des surfaces peintes, la stabilité du dépôt peut également être mise en évidence par un test de chute d'une masse, selon la norme ISO 6272

25 de juin 1993 « Peintures et vernis – Essai de chute d'une masse », consistant à évaluer la résistance d'un revêtement au craquelage ou au décollement de son support métallique lorsqu'il est soumis à une déformation provoquée par une masse tombante, lâchée dans des conditions normalisées.

L'objet et les avantages de la présente invention apparaîtront de façon encore plus évidente au vu des différents exemples de mise en œuvre exposés ci-

30 après.

Exemple 1 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylamide, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PAm-*block*-P(AA-*stat*-VPA)

Premier bloc

- 5 Dans un ballon en verre de 500 ml, on introduit 50 g d'une solution d'acrylamide à 50% dans l'eau, 75 g d'eau, 4 g d'acétone, 117 mg d'acide 4,4-azo-bis-4-cyanovalérique (ACV) et 174 mg de *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$). Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures.
- 10 Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Une analyse en chromatographie HPLC révèle l'absence d'acrylamide résiduel. Par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans l'eau étalonnée par des étalons linéaires de polyoxyde d'éthylène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=24000$ g/mol, $M_w/M_n=1.89$.

15

Second bloc

- Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 1,32 g d'acide vinyl phosphonique et 70 mg d'ACV. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 7,14 g d'acide acrylique dans 34,7 g d'eau est additionnée pendant 8 heures. Pendant cette introduction, 70 mg d'ACV sont introduits après 4 heures. Ce même ajout est renouvelé après 8 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 5 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.
- 20 Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 50% (déterminé par RMN 31P).
- 25 Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 3 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Par
- 30 CES dans l'eau, on mesure $M_n=33300$ g/mol, $M_w/M_n=1.74$. Le caractère contrôlée de la réaction est conforté par une réponse intense du polymère par CES à détection UV à une longueur d'onde de 290 nm, caractéristique du groupement xanthate en bout de chaîne du copolymère.

Exemple 2 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylate de butyle, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PABu-*block*-P(AA-*stat*-VPA) .

5

Premier bloc

Dans un ballon en verre de 250 ml, on introduit 20 g d'acrylate de butyle, 32,6 g d'acétone, 219 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 1,39 g de *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$)S(C=S)OEt. Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures. 109 mg d'AIBN sont rajoutés 2 heures après le début de la réaction.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Par CES étalonnée par des étalons linéaires de polystyrène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=2800$ g/mol, $M_w/M_n=1.91$.

15

Second bloc

Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 10,58 g d'acide vinyl phosphonique et 219 mg d' AIBN. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 57,14 g d'acide acrylique dans 100,9 g d'eau est additionnée pendant 8 heures. Pendant cette introduction, une solution de 328 mg d' AIBN dans 2 g d'acétone est ajoutée après 4 heures. Ce même ajout est renouvelé après 8 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 5 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 73% (déterminé par RMN 31P).

Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 7 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Le copolymère à blocs une fois purifié se présente comme une dispersion stable dans l'eau.

30

Exemple 3 : Synthèse d'un copolymère dibloc à base d'acrylate de butyle, d'acide acrylique et d'acide vinyl phosphonique, noté PABu-*block*-P(AA-*stat*-VPA)

5 Premier bloc

Dans un ballon en verre de 250 ml, on introduit 20 g d'acrylate de butyle, 32,6 g d'acétone, 219 mg d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 1,39 g de *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$)S(C=S)OEt. Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 5 heures. 109 mg d'AIBN sont rajoutés 2

10 heures après le début de la réaction.

Un échantillon est ensuite prélevé et analysé. Par CES étalonnée par des étalons linéaires de polystyrène, la masse molaire moyenne en nombre est mesurée : $M_n=2800$ g/mol, $M_w/M_n=1.91$.

15 Second bloc

Au polymère en solution issu de la première étape sont ajoutés 3,18 g d'acide vinyl phosphonique et 219 mg d' AIBN. Le mélange est porté à 70°C et une solution de 17,14 g d'acide acrylique dans 29,79 g d'eau est additionnée pendant 3 heures. Pendant cette introduction, une solution de 328 mg d' AIBN

20 dans 2 g d'acétone est ajoutée après 3 heures. Ce même ajout est renouvelé après 5 heures. La réaction est maintenue à cette température pendant 5 heures après la fin de l'introduction de la solution de monomère.

Un échantillon est prélevé puis analysé. La conversion en acide acrylique est totale (HPLC) . La conversion en acide vinyl phosphonique est de 52%

25 (déterminé par RMN 31P).

Le copolymère à blocs issu de ce procédé a été purifié par dialyse (seuil de coupure de la membrane : 1000 Daltons). Après 7 jours de dialyse, le copolymère est totalement purifié de son monomère résiduel (RMN 31 P). Le copolymère à blocs une fois purifié se présente comme une dispersion stable

30 dans l'eau.

REVENDICATIONS

5 1. Utilisation d'un copolymère à blocs dont au moins un bloc comprend des
fonctions phosphates et/ou des fonctions phosphonates, ledit copolymère
étant éventuellement mis en solution dans un solvant tel qu'un solvant
organique, de l'eau ou un mélange eau-alcool, à titre d'additif au sein d'une
composition filmogène, pour assurer ou promouvoir l'adhésion de ladite
10 composition sur une surface métallique.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface
métallique est une surface à base d'un élément de la classification périodique
des éléments choisis dans le groupe des alcalins ou alcalino-terreux, des
15 métaux de transition, de l'Aluminium, du Gallium, de l'Indium, du Talium, du
Silicium, du Germanium, de l'Étain, du Plomb, de l'Arsenic, de l'Antimoine, du
Bismuth, du Tellure, du Polonium ou de l'Astate, ainsi que leurs oxydes ou
leurs alliages.

20 3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée
en ce que la surface métallique est une surface à base d'aluminium, de
duralumin, de zinc, d'étain, de cuivre, des alliages du cuivre tels que le bronze
ou le laiton, de fer, d'acier éventuellement inoxydable ou galvanisé, d'argent,
ou de vermeil.

25

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en
ce que le bloc comprenant des fonctions phosphates et/ou phosphonates est
un homopolymère à base de monomère comprenant des fonctions
phosphates ou phosphonates.

30

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en
ce que le bloc comprenant des fonctions phosphates et/ou phosphonates est
un polymère statistique à base d'au moins un monomère comprenant

comprenant l'une ou l'autre de ces fonctions phosphates ou phosphonates ou leurs mélanges dans une quantité desdits monomères comprise entre 0,1 et 100% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc.

- 5 6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que la quantité desdits monomères est comprise entre 0,5% et 50% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc.
- 10 7. Utilisation selon l'un quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que la quantité desdits monomères est comprise entre 2% et 20% en poids desdits monomères par rapport au poids total du bloc.
- 15 8. Utilisation selon l'un quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que la proportion en masse du bloc d'ancrage par rapport au poids total du copolymère à bloc de la présente invention varie entre 90 :10 et 10 : 90.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisée en ce que le monomère comprenant des fonctions phosphates ou phosphonates est choisi parmi :
- 20 - les dérivés N-methacrylamidomethylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propylique (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester éthylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857-14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidomethylphosphonic diacid
- 25 (RN 109421-20-7),
- les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5), le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique,
- 30 tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2),
- les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-

- chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4),
- les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1),
 - le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0),
 - les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid
 - le vinyl phosphonic acid, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, le vinylidene phosphonic acid, sous forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle) ;
- ainsi que leurs analogues phosphates, et
- les acrylates ou méthacrylates de polyéthylène glycol omega-phosphatés, ou les acrylates ou méthacrylates de polypropylène glycol omega-phosphatés.

10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le copolymère à blocs mis en œuvre est obtenu à l'issu d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, utilisant de préférence, à titre d'agent de contrôle, un ou plusieurs composés choisis parmi les dithioesters, les thioethers-
5 thiones, les dithiocarbamates, et les xanthates, ladite polymérisation étant mise en œuvre notamment en masse, en solvant, ou, en émulsion aqueuse, de façon à obtenir directement le copolymère sous forme d'une solution aqueuse ou hydro-alcoolique.
- 10 11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que la concentration de copolymère à blocs dans la composition filmogène est comprise entre 0,001 et 20 % en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de la composition filmogène.
- 15 12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la concentration de copolymère à blocs dans la composition filmogène est comprise entre 0,005 et 10% en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de la composition filmogène.
- 20 13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que la concentration de copolymère à blocs dans la composition filmogène est comprise entre 0,01 et 5% en masse par rapport à la masse totale de l'extrait sec de la composition filmogène.
- 25 14. Composition aqueuse filmogène comprenant un copolymère à bloc tel que défini dans l'une quelconque des revendications 4 à 13.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que la composition est une composition d'adhésif, une composition de peinture, ou une
30 composition de mastic éventuellement siliconé.



2837208

N° d'enregistrement
national

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 620812
FR 0203110

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|---|----------------------------------|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| A | US 6 174 953 B1 (HUYBRECHTS JOSEF) 16 janvier 2001 (2001-01-16) * colonne 1, ligne 66 - colonne 2, ligne 3 * * colonne 2, ligne 39-45 * * colonne 5, ligne 30-35 * | 1, 3, 9, 14, 15 | C09D7/12 C09D5/08 C09D5/20 C09D183/04 C09D153/00 C08F293/00 C08F2/38 C08F130/02 C09J11/08 C09J7/00 B05D7/16 |
| A | EP 1 156 089 A (DU PONT) 21 novembre 2001 (2001-11-21) * revendications 1-21 * | 1 | |
| A | DE 100 29 694 A (BASF AG) 20 décembre 2001 (2001-12-20) | | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. CL. 7) |
| | | | C09D C09J C08F |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 8 novembre 2002 | | Miller, A | |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0203110 FA 620812**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-11-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|--------------|------------------------|
| US 6174953 | B1 | 16-01-2001 | US | 6157864 A | 05-12-2000 |
| | | | AU | 2682699 A | 06-09-1999 |
| | | | BR | 9908134 A | 05-12-2000 |
| | | | EP | 1054915 A1 | 29-11-2000 |
| | | | WO | 9942505 A1 | 26-08-1999 |
| EP 1156089 | A | 21-11-2001 | AU | 2797701 A | 22-11-2001 |
| | | | BR | 0102629 A | 02-01-2002 |
| | | | CA | 2339074 A1 | 18-11-2001 |
| | | | CN | 1324900 A | 05-12-2001 |
| | | | EP | 1156089 A1 | 21-11-2001 |
| | | | JP | 2002020681 A | 23-01-2002 |
| DE 10029694 | A | 20-12-2001 | DE | 10029694 A1 | 20-12-2001 |
| | | | AU | 7247001 A | 24-12-2001 |
| | | | WO | 0196408 A2 | 20-12-2001 |

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82